ÜBER DIE

VON DER BENZOËSÄURE SICH ABLEITENDEN ISOMEREN VERBINDUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

FRANZ MECKER.

(AUS WESTPHALEN.)

GÖTTINGEN, 1867.

DRUCK DER DIETERICHSCHEN UNIV.-BUCHDRUCKEREI.

W. FR. KAESTNER.

Ueber die von der Benzoësäure sich ableitenden isomeren Verbindungen.

In der neuesten Zeit ist die Aufmerksamkeit der Chemiker wesentlich darauf gerichtet gewesen, den Grund der Verschiedenheit gleich zusammengesetzter, aber eben dennoch verschiedener Verbindungen aufzudecken. Bei der Betrachtung dieser isomeren Verbindungen, hat sich aber bald gezeigt, dass die Ursache verschiedener Natur sein kann, dass man also die isomeren Verbindungen zunächst in grosse Abtheilungen zu theilen hat, und dann innerhalb dieser Abtheilungen verschiedene Ursachen für die Unterschiede dieser Verbindungen aufsuchen muss. So ergeben sich zunächst zwei grosse Gruppen von isomeren Verbindungen.

1. Die eine Gattung wird dadurch gebildet, dass einmal in den einen Theil einer Verbindung Grundstoffe oder Verbindungsbestandtheile eintreten und eine neue Verbindung bilden, ein andermal dieselben Grundstoffe oder Verbindungsbestandtheile in einen anderen ungleichen Theil derselben Verbindung sich einfügen und so eine der erst gebildeten isomere Verbindung erzeugen. Hierher gehört die Isomerie von Ameisensäureaethyl- und Essigsäuremethylaether.

$CO\begin{cases}H\\O.\ CH_2.CH_3\end{cases}$ und $CO\begin{cases}CH_3\\O.CH_3\end{cases}$

Ameisensäureaethylaether. Essigsauremethylaether.

Man sieht hier ist einmal Methyl (CH_3) für Wasserstoff in ein zweites Methylatom, welches mittelbar durch Sauerstoff an Kohlenoxyd gebunden ist, eingetreten. Im zweiten Falle ist Methyl unmittelbar für Wasserstoff an das Kohlenoxyd getreten, und das durch Sauerstoff an das Kohlenoxyd gebundene Methyl ist dafür unverändert geblieben. Ganz ebenso verhält sich die Isomerie beim Chlorbenzyl und Chlortoluol [1]).

$C_6H_5(CH_2Cl.)$ und $C_6H_4Cl(CH_3)$

Chlorbenzyl. Chlortoluol.

Im ersten Falle ist Chlor an Stelle des Wasserstoffs in dem Methyl, also mittelbar mit dem Kohlenstoff des Benzolkerns (C_6H_6) verbunden. Im zweiten Falle ist es unmittelbar mit dem Kohlenstoff des Kerns verbunden, indem es ein Wasserstoffatom des Benzolkerns vertritt.

Aber auch weniger stark hervortretende Isomerien beruhen auf derselben Ursache; so die Isomerie der Fleisch- und Gährungs-Milchsäure.

$\begin{cases}CH_2(OH)\\CH_2\\CO\ (OH)\end{cases}$ $\begin{cases}CH_3\\CH\ (OH)\\CO\ (OH)\end{cases}$

Fleischmilchsäure. Gährungsmilchsäure.

deren Isomerie bedingt ist durch die verschiedene Stellung des (OH). einmal im (CH_2), ein andermal im (CH_3), im Aethyl der Propionsäure, wie dies die Ar-

1) Beilstein und Geistner Ann. 139. 334.

beiten von Wislicenus[1]) und von Dossios[2]) gezeigt haben.

Bei der zweiten Gattung von isomeren Verbindungen, erfolgt dagegen der Eintritt der die Isomerie bedingenden Bestandtheile oder Grundstoffe für die beiden isomeren Verbindungen in denselben Bestandtheil einer Verbindung, der nur aus gleichwerthigen Verbindungsbestandtheilen, verbunden mit einem höchstwerthigen Grundstoff bestehen darf. Hierher gehören die drei isomeren Säuren. 1, Chlorbenzoësäure, die stets entsteht, wenn Chlor in Benzoësäure, oder eine Verbindung, die sich leicht unter Abscheidung von Benzoësäure zersetzt, eintritt, wie dies die Arbeiten von Limprecht und Uslar[3]), Griess[4]), Otto[5]) und ganz besonders die von Schlun und Beilstein zeigen[6]). Die zweite isomere Säure ist die Chlordracylsäure, die aus dem Chlortoluol durch Oxydation entsteht oder aus Diazoamidodrarylsäure durch Vertretung (auf einem Umwege) von NO_2 durch Chlor[7]). Endlich die dritte hierher gehörige isomere Säure ist die Chlorsalylsäure aus der Salicylsäure mit Phosphorchlorid erhalten von Chiozza[8]), Kalbe und Lantemann[9]) und von Kekulé. Alle

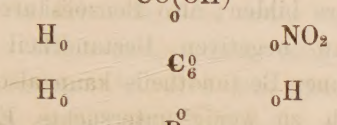
1) Ann. Ch. et Phar. 128.
2) Zeits. 1866. B. II. 449.
3) Ann. Chem. et Phrm. 102, 259.
4) Ann. 113, 335. und 117, 13.
5) Ann. chem. und Phar. 1862, 422.
6) Zeits. für Chem. 1865, 141.
7) Ann. f. Ch. et Pharm 1864, 153.
8) Ann. für Ch. und Phrm. 83, 317.
9) Ebend. 115, 183. 117, 145.

diese Säuren haben denselben Ausdruck $C_6H_4(C\begin{smallmatrix}H\\OO\\Cl\end{smallmatrix})$; es kommt bei ihnen nur darauf an, welche Wasserstoffatome in dem Kern C_6H_6 durch $C\begin{smallmatrix}OO\\H\end{smallmatrix}$ und durch Cl vertreten werden.

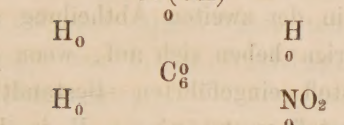
Um diese zweite Gattung von Isomeriefällen zu erklären, reicht die Anschauung von Kekulé vollständig hin, der annimmt, dass sich beim Eintritt eines z. B. negativen Bestandtheils in eine Verbindung, die einen gleichartigen, also ebenfalls negativen Bestandtheil enthält, dieser hinzutretende, negative Bestandtheil sich möglichst weit von dem vorhandenen negativen Bestandtheil einschalten wird. Umgekehrt, wird ein positiver Bestandtheil möglichst nahe beim schon vorhandenen negativen Bestandtheil einzutreten suchen. Sieht man nun von der noch nicht hinreichend begründeten Annahme ab, dass die Wasserstoffatome im Benzol verschiedene Stellungen haben sollen, dann müsste aus der vorhergehenden Betrachtung folgen, dass, wenn schon zwei gleichartige, aber ungleich stark negative oder positive Bestandtheile im Benzol vorhanden sind, beim Zutritt eines dritten Bestandtheils unter denselben Umständen, nur eine neue Verbindung entstehen könnte, da der neu hinzutretende Bestandtheil die eine der gleichen Stellen bei dem weniger stark ihm gleichartigen Bestandtheil der Verbindung einnehmen würde. Dieser Annahme widersprechen nun die Versuche von Hübner, Ohly und Philipp[1]), welche zeigen, dass aus der Benzoësäure d. h. ei-

1) Zeits. f. Chem. 1865, 547. 1866, 242.

nem Benzol, in das die ungleich negativen Bestandtheile CO . OH und Brom für Wasserstoff eingetreten sind beim Hinzutreten von NO_2 zwei Bromnitrobenzoësäuren entstehen.



β Bromnitrobenzoësäure.



α Bromnitrobenzoësäure.

Am einfachsten kann man sich, wie mir scheint, die Entstehung dieser Säuren so erklären, dass die Nitrogruppe wohl befähigt ist, wenn auch schwer, in die Nähe des Broms, also des stärker negativen Betandtheils sowohl wie in die Nähe des CO . OH einzutreten. Es ist dann die Entstehung von zwei wenig unterschiedenen Bromnitrobenzoësäuren leicht verständlich. Es ist aber bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam zu machen, dass auch andere Umstände hier mitwirken können; ich erinnere nur daran, dass Nitrobenzoësäure kein Brom mehr aufnimmt, wie dies Hübner und Ohly [1]) gezeigt haben, ebensowenig wie Nitrobenzol, bei dem es Kekulé [2]) nachgewiesen hat. Die-

1) Zeits. f. Chem. 1865, 548.

2) Ann. Ch. Pharm. 137, 129.

ser Umstand lässt sich nicht dadurch erklären, dass man annimmt, die Benzoësäure werde durch die Nitrogruppe so gesättigt, dass sie keine neuen Bestandtheile mehr aufnehmen könnte, denn es lässt sich Dinitrobenzoesäure bilden, also Benzoësäure kann noch einen zweiten negativen Bestandtheil aufnehmen. Der Eintritt eines Bestandtheils kann also sehr eigenthümliche noch zu wenig untersuchte Eigenschaften, welche die Vertretbarkeit der andern Bestandtheile der Verbindung bedingen, hervorrufen.

Alle die in der zweiten Abtheilung zusammengefassten Isomerien heben sich auf, wenn man die für den Wasserstoff eingeführten Bestandtheile wieder durch Wasserstoff ersetzt, also z. B. in der Chlorbenzoë- Chlorsalyl- Chlordracylsäure das Chlor durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht Benzoësäure, wie Beilstein und Wilbrand [1]) und Beilstein und Reichenbach [2]) nachgewiesen haben. Es ist aber noch nie gelungen, aus Benzoësäure diese Verbindungen zurück zu bilden.

Daher verdient die neue Gattung von isomeren Bromnitrobenzoësäuren besondere Berücksichtigung, da aus ihnen entweder bekannte Verbindungen erhalten werden können, die man aber nicht aus der Benzoësäure bisher darstellen konnte, oder es leiten sich von ihnen sogar ganz neue Verbindungen ab, welche die isomeren aus der Benzoësäure entstehenden Verbindungen noch vermehren und zu neuen Aufschlüssen über den Einfluss der Stellung der Atome auf die Natur der Verbindung, führen müssen.

1) Ann. 128, 272.

2) Ann. 132, 151.

Die vorliegende Arbeit hat sich daher das Ziel gestellt, von den isomeren Bromnitrobenzoësäuren, die also gleichzeitig neben einander entstehen, sämmtliche Abkömmlinge möglichst genau zu prüfen und zu untersuchen, wie weit sich diese unter einander und von auf anderem Wege dargestellten isomeren Verbindungen unterscheiden. Es wird also hier besonders darauf zu achten sein, ob die fraglichen isomeren Verbindungen nicht schon früher, bevor man sie zu Benzoësäure zurück geführt hat, also z. B. bei der Vertretung des Broms durch Wasserstoff, während die Nitrogruppe nur in die Amidogruppe übergeführt ist, gleich werden.

Diese Arbeit, welche ich hiermit einer hohen philosophischen Facultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Dr. Hübner.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit dem Herrn Dr. Hübner, für die freundliche Unterstützung, welche mir derselbe im Laufe der Arbeit immer bereitwilligst zu Theil werden liess, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Brombenzoësäure.

Da die Weise der Darstellung von Brombenzoësäure nach Peligat[1]) durch Einwirkung von Brom auf benzoësaures Silber im Sonnenlicht, ebensowenig wie die von Griess[2]) durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Diazoamidobenzoësäure, geeignet ist, grössere Mengen dieser Säure darzustellen, so wurde der von A. Reinecke[3]) zuerst und von Ohly[4]) und Philipp[5]) ebenfalls verfolgte Weg eingeschlagen. Durch verschiedene Versuche überzeugte ich mich, dass die zweckmässigste Darstellungsweise in folgendem Verfahren besteht. Man bringt nicht mehr als je 15—20 Grm. Benzoësäure in 12—15 Stück $1^1/_2$ Fuss lange böhmische Röhren, giesst aus einer Gay-Lüssac'schen Bürette oder einem einfachen Massgefäss genau die entsprechende Menge Brom hinzu, füllt die Röhren zu $^1/_2$—$^2/_3$ mit Wasser an, und schmilzt sie gut zu.

1) Journ. f. pract. Chem. 8. 254.
2) Ann. 113, 336.
3) Zeits. f. Chem. B. I. H. 4. 116.
4) Zeits. 1865. B. I. S. 547.
5) Zeits. 1866. B. II. S. 242.

Diese Röhren kann man dann ohne Gefahr des Zersprengens gemeinsam in einem grossen Oelbad auf 130—160° erhitzen. Diese Erhitzung setzt man 3—5 Tage fort, bis alles Brom verschwunden ist. Nur dann ist die Trennung von unzersetzter Benzoësäure leicht. Die Brombenzoësäure löst man aus den geöffneten Röhren mit kochender Natronlauge aus, fällt sie mit Salzsäure aus und krystallisirt sie aus Wasser ein- oder zweimal um, worauf sie schon den unveränderlichen Schmelzpunkt von 152° zu zeigen pflegt.

Bromnitrobenzoësäure.

Um aus der Brombenzoësäure die zwei gleich zusammengesetzten aber durch ihre Eigenschaften z. B. Löslichkeit, verschiedenen Bromnitrobenzoësäuren darzustellen, wurde sie erst durch langes, vorsichtiges Erhitzen im Wasserbade vollständig getrocknet und fein zerrieben. Zum Nitriren wandte ich rauchende Salpetersäure an, die vorher durch Destilliren mit conc. Schwefelsäure sehr concentrirt war. Ich theilte sie in mehrere Portionen in kleine Bechergläser, welche während der Einwirkung durch kaltes Wasser beständig abgekühlt wurden, so dass die Temperatur sich höchstens um einige Grade steigern konnte. Die Brombenzoësäure wurde nach und nach unter beständigem Umrühren zugesetzt und zwar nur so lange sie sich gut darin löste. Am Schlusse goss ich alle Portionen zu-

sammen, kochte rasch auf und goss die klar gewordene Lösung in kaltes Wasser. Die Bromnitrobenzoësäure schied sich dann in gelblichen Krystallmassen ab. Ich habe die Bereitungsweise in der beschriebenen Art abgeändert, da sich zeigte, dass man unter diesen Umständen eine grössere Ausbeute von der von Ohly und Hübner zuerst beschriebenen α Bromnitrobenzoësäure erhält. Es scheint nämlich diese Isomere um so leichter zu entstehen, je trockner die angewandte Brombenzoësäure, je concentrirter die Salpetersäure ist, und bei je niedriger Temperatur die Einwirkung stattfindet. Ohly, welcher diese Abkühlung nicht anwandte, im Gegentheil schwach erwärmte, erhielt nur $3^1/_2$ %, Philipp 4—5 % α Säure, wo hingegen vorhin beschriebene Methode reichlich 11 % lieferte.

Um nun die zwei Bromnitrobenzoësäuren von einander zu trennen, wurde ebenfalls eine kleine, aber für die Reinigung der Säure sehr wichtige Abänderung des Verfahrens von Ohly und Philipp angewendet. Man kocht nämlich die Krystallmasse in einem Kolben mit nur sehr wenig Wasser auf, giesst die heisse Lösung ab, und wiederholt dies Verfahren so lange, bis keine Säure mehr in Lösung geht, und die α Säure als schwerer meisser Sand am Boden zurück bleibt. Aus der abgegossenen Lösung scheidet sich natürlich die β Bromnitrobenzoësäure wieder aus. Auf ihre vollständige Reinigung werde ich später zurückkommen.

Zur Reinigung der α Bromnitrobenzoësäure stellte ich das Bariumsalz her, welches in sehr schönen Naphtalin ähnlichen Schuppen krystallisirt. Schon die äus-

sere Gestalt der Bariumsalzkrystalle liess keinen Zweifel darüber, dass die Verbindung rein sei. Denn nur eine geringe Beimengung des Bariumsalzes der leicht löslichen Bromnitrobenzoësäure vermag die Gestalt vollständig abzuändern. Zur Sicherheit wurde noch der Schmelzpunkt der durch Salzsäure abgeschiedenen Säure bestimmt und vollständig übereinstimmend mit den Angaben von Ohly, Philipp und Hübner [1]) gefunden nämlich bei 248°. Ich will hier bemerken, dass er in Wirklichkeit vielleicht noch 1 2° höher liegt, wie sich bei der Prüfung ganz besonders sorgfältig gereinigter Mengen zeigte. Jedoch sind solche geringe Schwankungen im Schmelzpunkt zwischen den Angaben verschiedener Beobachter häufig auch kleinen Ungenauigkeiten der Thermometer zuzuschreiben.

Mein hauptsächlichstes Streben war nur darauf gerichtet, die aus diesen, so bereiteten Nitrosäuren sich ableitenden Amidobrombenzoësäuren, einer ganz genauen Prüfung zu unterziehen, da bei den früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand die scharfe Unterscheidung und Bestimmung der Eigenschaften dieser so äusserst gleichförmig entstandenen und doch so verschiedenen Säuren aus Mangel an hinreichender Menge der Verbindungen unterlassen worden war.

Die α Bromamidobenzoësäure.

Die Reduktion der Bromnitrobenzoësäure war bisher stets mit Zink und Schwefelsäure ausgeführt wor-

1) Ann. 1865. B. I. S. 547. 1866. B. II. S. 243.

den, ich verwendete dazu Zinn und Salzsäure und schlug folgenden Weg ein. Auf 1 Aeq. Säure wurden 6 Aeq. Zinn und conc. Salzsäure genommen, um folgender Gleichung zu genügen.

$$C_7 H_4 Br (NO_2) O_2 + 6 Sn + 6 HCl = 6 Sn . Cl + 2 H_2 O + C_7 H_4 Br . (NH_2) O_2.$$

Es hatte sich nämlich gezeigt, dass unter diesen Umständen das Brom nicht gegen Wasserstoff vertauscht wird, wohl aber wie ich später zeigen werde, wenn man Zinn in Ueberschuss nimmt. Das Zinn, die Salzsäure und Bromnitrobenzoësäure wurden in einen geräumigen Kolben gefüllt, derselbe schwach erwärmt und darauf geachtet, dass die Masse beim Eintritt der Umsetzung nicht überschäumt; lässt das Schäumen nach, so erwärmt man stärker und kocht so lange, bis alles Zinn gelöst ist.

Darauf fällt man aus der stark verdünnten Masse mit Soda das Zinnoxyd, kocht das gefällte Zinnoxyd mehrmals mit Wasser aus und filtrirt ab. Zersetzt man dann das abfiltrirte Natronsalz mit Salzsäure, so fällt die α Bromamidobenzoësäure fast vollständig aus, während etwas gleichzeitig entstandene α Amidobenzoësäure in Lösung bleibt.

Hat man viel α Bromnitrobenzoësäure in Arbeit genommen, so scheidet sich häufig schon beim Verdünnen des Gemisches von Zinnchlorür und Bromamidobenzoësäure mit Wasser die letztere ab.

Die zweimal umkrystallisirte α Bromamidobenzoësäure bildet hübsche kleine Nadeln, die der Analyse unterworfen wurden. Es war dies unbedingt nothwen-

dig, da bisher nur ein Salz der Säure genauer untersucht worden war.

Eine Verbrennung, welche ich davon machte, zeigte folgendes Resultat:

0,2049 Subs.
gab 0,2923 CO_2
und 0,05715 H_2O

procentische Berechnung:

C_7	—	84	—	38,89	—	38,9
Br	—	80	—	37,0	—	
H_6	—	6	—	2,8	—	3,1
N	—	14	—	6,5	—	
O_2	—	32	—	14,81	—	
		216.		100.		

Eine Brombestimmung ergab:
0,23 Subs. gaben
0,2004 Ag. Br.

Eine volumetrische Stickstoffbestimmung gab bei 0,14 angewandter Subs. bei 23° Temperatur 750^{mm} Bar. 9,0 Cc Stickstoff;

		berechnet			—	gef.
C_7	—	84	—	38,89	—	38,9
Br	—	80	—	37,0	—	37,08
H_6	—	6	—	2,8	—	3,1
N	—	14	—	6,5	—	7,1
O_2	—	32	—	14,81	—	
				100.		

Den Schmelzpunkt der Säure fand ich nach zweimaligem Umkrystallisiren unveränderlich bei 169° bis 170° nur bei einer sehr farblosen Menge stieg der

Schmelzpunkt auf 171° — 172°. Da sich die Säure unter nur geringer Zersetzung verflüchtigen lässt, so wurde sie auch noch zwischen Uhrgläser durch Filtrirpapier verdampft und die feinen, langen farblosen Nadeln, die sich am oberen Glase abgesetzt hatten, auf den Schmelzpunkt geprüft; er lag bei 171°—172°. Philipp und Hübner [1]) gaben denselben bei 160° bis 162° an, bemerken jedoch selbst, dass sie nicht die ganz reine Säure hatten, da sie bei der geringen Menge nicht genügend reinigen konnten. Die freie Säure krystallisirt wie gesagt, in kleinen farblosen Nadeln, die sich beim Erhitzen, wenn sie nicht ganz rein sind, besonders leicht bräunen. In wässriger Lösung zeigt sie folgendes Verhalten: Salpetersaures Silber scheidet einen aus kleinen farblosen Nadeln bestehenden Niederschlag ab. Mit kohlensaurem Baryt gekocht, bildet sich ein sehr lösliches Bariumsalz, das in Nadeln krystallisirt, aber sich zuerst meist in Warzen abscheidet und leicht durch eine geringe Zersetzung mit einem kleinen braunen Niederschlag verunreinigt erhalten wird.

Essigsaures Blei scheidet kleine weisse Nadeln von bromamidobenzoësaurem Blei ab.

α. Amidobenzoësäure.

Trotz der verhältnissmässig geringen Menge an α Brommitrobenzoësäure, die mir noch zur Verfügung stand, und die dem Gewichte nach durch die Vertre-

1) Zeitschrift Bd. II. S. 243.

tung von 1 Atom Brom und 2 Atomen Sauerstoff durch Wasserstoff noch bedeutend vergeringert wurde, musste ich doch, um einigen Aufschluss über die wichtige Frage zu erhalten, ob man aus der Benzoësäure verschiedene Amidobenzoësäuren darstellen könne, einen leider umständlichen Weg einschlagen, um einige Verbindungen der α Amidobenzoësäure und ihre Haupteigenschaften kennen zu lernen.

Zur Darstellung der Amidobenzoësäure wurde die Bromnitrobenzoësäure zur gleichzeitigen Amidirung und Vertretung des Broms durch Wasserstoff mit einer 2 bis 3mal grösseren Menge Zinn und Salzsäure, als zur Erreichung dieses Zweckes (nämlich folgender Formel zu genügen):

$C_7\ H_4\ Br.\ (NO_2)\ O2 + 8\ Zn. + 8\ HCl =$

$C_7\ H_4\ H\ (NH_2)\ O2 + 8\ Zn.\ Cl + HBr + 2H_2O.$

nöthig ist, so lange gekocht, bis alles Zinn vollständig gelöst war. Die so erhaltene klare Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade ziemlich stark eingedampft, um die freie Salzsäure möglichst zu vertreiben. Dann wurde Schwefelsäure im Ueberschuss zugesetzt, um die gebundene Salzsäure frei zu machen, abermals eingedampft und zwar bis zur Trockne und die Masse mit wenig Wasser gelöst. Die nun möglichst Salzsäure-freie Lösung der Amidobenzoësäure und des gelösten Zinnsalzes musste, um letzteres zu entfernen, stark verdünnt, mit kohlensaurem Natrium versetzt und das gefällte Zinnoxydulhydrat möglichst sorgfältig mit kochendem Wasser ausgezogen und abfiltrirt werden. Darauf wurde die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, auf dem Wasserbade eingedampft, und die schwe-

felsaure α Amidobenzoësäure durch Alkohol aus dem schwefelsauren Natrium vollständig ausgezogen. Das Filtrat konnte jetzt nur noch schwefelsaure Amidobenzoësäure, mit in Lösung gegangenes schwefelsaures Natrium und eine geringe Menge freie Salzsäure enthalten, da letztere Säure nach dem angeführten Verfahren schwer gänzlich zu entfernen ist. Aus diesem Grunde wurde die Lösung längere Zeit mit ungelöstem schwefelsauren Silber gekocht und auf dem Wasserbade eingedampft. Alsdann wurde die schwefelsaure Amidobenzoësäure und das schwefelsaure Natrium mit kaltem Wasser aus dem schwefelsauren Silber und Chlorsilber ausgelöst, filtrirt und das Filtrat mit reinem kohlensauren Barium versetzt, um die Schwefelsäure zu entfernen. Die Barytsalze wurden gut ausgekocht und filtrirt. Nun konnte aus der ganz kalten Lösung des α amidobenzoësauren Bariums, die höchstens nur noch mit etwas kohlensaurem Natrium, das mit Salpetersäure zersetzt wurde, verunreinigt sein konnte, durch Hinzufügen von reiner salpetersaurer Silberlösung das schwerlösliche, aus kleinen Nadeln bestehende Silbersalz der α Amidobenzoësäure gefällt werden. Dies Salz muss schnell, vor Licht und Wärme geschützt, abfiltrirt und über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Behandlung mit kohlensaurem Natrium kann man umgehen und daher das Verfahren sehr abkürzen, wenn man das Zinn aus der salzsauren Lösung, nachdem diese mit Schwefelsäure eingedampft ist, gleich mit kohlensaurem Barium entfernt.

Das Silbersalz bildet, wie gesagt, kleine, farblose Nadeln, die sich in der Flüssigkeit bei 100° schwärzen

und, auf einem Glasscherben geglüht, Silber hinterlassen. In dem Salze konnte nur eine äusserst geringe Spur Chlor nachgewiesen werden.

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

I. 0,5742 Gr. Silbersalz gaben
0,72395 CO_2 und 0,1362 H_2O.

berechnet auf:
$C_7 H_4 (NH_2) O. (OH)$

		berechnet	gef.
C_7	— 84 —	34,44%	— 34,39.
H_6	— 6 —	2,45	— 2,63
N	— 14 —	5,8	
O_2	— 32 —	13,1	
Ag	— 108 —	44,21.	
	244.	100.	

Um ganz sicher zu gehen bei dieser so wichtigen Säure wurde eine zweite Verbrennung gemacht.

0,1912 Gr. Silbersalz gaben
0,2357 CO_2 und
0,0482 H_2O;

C_7	= 84 —	34,44 —	33,6
H_6	= 6 —	2,45 —	2,8
N	= 14 —	5,8	
O_2	= 32 —	13,1	
Aq	= 108 —	44,21.	
	244 —	100.	

Ferner wurde das schwefelsaure Salz der α Amidosäure, welches oben schon erwähnt ist, untersucht. Es wurde als in Alkohol und Wasser sehr lösliche krystallinische, schwach gelblich gefärbte Masse erhal-

ten. Wegen dieser Eigenschaften kann es nicht auffallen, dass die Bestimmung seines Gehalts an Schwefelsäure nicht die grösste Genauigkeit erreicht hat; an der zerfliesslichen Masse konnte zu leicht etwas Schwefelsäure haften bleiben.

0,4302 Gr. der schwefelsauren Verbindung gaben 0,4484 schwefelsaures Barium d. i. 14,24% S.

Die saure schwefelsaure α Amidobenzoësäure

$$SO_2\ (OH)\ (OH.C_7\ H_4\ (NH_2)\ O\ (OH))$$

verlangt 13,61% S.

Um die Eigenschaften der freien α Amidobenzoësäure kennen zu lernen, wurde dieselbe aus dem Silbersalz mit Schwefelwasserstoff frei gemacht, und die durch Aufkochen von Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit filtrirt und auf dem Wasserbade stark eingedampft. Die Säure krystallisirt dann beim Erkalten in langen, farblosen, gleichmässig starken Nadeln aus, die theilweise Gruppen bilden. Sie schmilzt ohne sich zu zersetzen (und wird dabei höchstens ganz schwach gelb gefärbt) bei 142° — 145° und veränderte diesen Schmelzpunkt beim Umkrystallisiren nicht. Die Säure ist auch beim Erhitzen auf dem Sandbade fast ganz ohne Zersetzung zwischen Uhrgläser durch Filtrirpapier flüchtig und setzt sich dann in schönen, blendend weissen Nadeln am oberen Glase ab. Die sublimirte Säure zeigte immer noch denselben Schmelzpunkt von 142°—145°.

Die wässerige Lösung der α Amidobenzoësäure gibt mit essigsaurem Kupfer einen blassgrünen, seideglänzenden, deutlich krystallinischen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser nicht löst. Mit essig-

saurem Blei entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich in Wasser löst.

Salpetersaures Silber gibt einen feinen lockeren, dem Anschein nach aus Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich beim Kochen der Flüssigkeit braun färbt, aber nicht gelöst wird, selbst nicht, wenn man eine bedeutende Menge Wasser zusetzt.

Mit Chlorbarium entsteht kein Niederschlag.

β Bromnitrobenzoësäure und Abkömmlinge.

$C_7 H_3 Br (NO_2) O (OH)$.

Da in dem vorhergehenden Abschnitte die α Bromnitrobenzoësäure bis auf eine eigenthümliche Amidobenzoësäure zurückgeführt worden ist, so musste man eine gleiche Umwandlung mit der β Bromnitrobenzoësäure vornehmen, um endlich alle aus der Benzoësäure darstellbaren Amidobenzoësäuren vergleichen zu können. Bei der Reindarstellung der schon oft untersuchten β Bromnitrobenzoësäure verfolgte ich noch den Nebenzweck, zu untersuchen, ob bei der Nitrirung der Brombenzoësäure nur die zwei bekannten Bromnitrobenzoësäuren entstehen, oder ob, wie aus gewissen Betrachtungen gefolgert werden könnte, noch andere Bromnitrobenzoësäuren entstehen. Zur Reinigung der Säure wurde ihr Bariumsalz umkrystallisirt. Es zeigte sich nun, dass neben dem bekannten, in langen farblosen Nadeln sich absetzenden, reinem Salze der β Bromnitrobenzoësäure, sich stets noch kleine gelbliche Warzen eines zweiten Salzes absetzten, und man bemerkte

ferner, dass dies zweite Salz in kaltem Wasser weniger löslich sei, als das erste. Man konnte daher mit kaltem Wasser die Nadeln aus den Warzen herauswaschen. Auch gelang es aus einer nicht zu gesättigten Lösung beider Salze durch Hineinlegen einiger Nadeln des reinen β bromnitrobenzoësauren Bariums eine reine Krystallisation dieses Salzes hervorzurufen. Auf diese Art konnte man eine grössere Menge der Nadeln von den Warzen gänzlich befreien, aber die Warzen blieben stets mit Nadeln vermengt. Bei dieser theils sehr zeitraubenden Umkrystallisation wurde das reine β bromnitrobenzoësaure Barium zuweilen auch in schönen, breiten, platten Tafeln oder derben, kurzen Säulenanhäufungen erhalten, die sich ausserhalb der Mutterlauge, aber auch oft in derselben, besonders bei geringer Erwärmung trübten, wahrscheinlich, indem sie eine andere Krystallgestalt annahmen. Ich erinnere daran, dass ein solcher Uebergang aus einer Gestalt in die andere auch bei dem Natronsalz dieser Säure beobachtet worden ist.

Die Säure aus allen den verschieden gestalteten Bariumsalzen zeigte stets den Schmelzpunkt der β Bromnitrobenzoësäure 140°.

Da es nun, wie gesagt, nicht gelang, das in Warzen sich absetzende Bariumsalz von den Nadeln gänzlich zu befreien, so wurden die Warzen gesammelt, gelöst und die Nitrosäure mit Salzsäure ausgefällt. Die ausgefällte Säure zeigte die Eigenthümlichkeit, sehr lange flüssig zu bleiben. Ihr Schmelzpunkt lag sehr niedrig, war aber durchaus nicht stetig; man konnte sogar deutlich bemerken, dass ein Theil der in die

Schmelzröhre gebrachten Säure bedeutend niedriger schmolz als der andere. Die Säure wurde deshalb in das Natronsalz übergeführt und die Lösung desselben eingeengt. Es krystallisiren dann sehr bald schöne Tafeln des β bromnitrobenzoësauren Natriums aus der Lösung. Die Mutterlauge wurde wieder mit Salzsäure versetzt, und die abgeschiedene Säure mit einer ungenügenden Menge Wasser ausgezogen. Da zeigte es sich bald, dass man es hier nur mit einem Gemisch der α und β Bromnitrobenzoësäure zu thun hatte. Es konnte sehr leicht sehr reine α Bromnitrobenzoësäure nach dem im Anfange der Abhandlung beschriebenen Verfahren dargestellt werden. Die Säure liess sich leicht an ihrem Schmelzpunkt $248^0 - 250^0$ erkennen, auch wurde sie in die α Bromamidobenzoësäure übergeführt, deren Brombestimmung schon früher angeführt ist; sie ergab 37,08% Brom, die $C_7H_3Br.(NH_2)O(OH)$ verlangt 37% Brom.

Demnach ist es sehr unwahrscheinlich, dass bei der Nitrirung der Brombenzoësäure noch mehr als die zwei bekannten Säuren entstehen. Die Warzen enthielten also α und β Bromnitrobenzoësäure gemischt, welche Mischung noch die Eigenthümlichkeit zeigt, dass sie einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt hat, als eine jede der Säuren für sich. Es sei hier noch erwähnt, dass es wahrscheinlich zweckmässig ist, in der angeführten Art das Natriumsalz statt des Bariumsalzes zur Reinigung der β Bromnitrobenzoësäure zu benutzen.

β Bromamidobenzoësäure.

$C_7 H_3 Br(NH_2) O (OH)$.

Diese Säure unterzog ich einer genaueren Prüfung ihrer Haupteigenschaften, da es sich zeigte, dass sie nach dem bei der α Bromnitrobenzoësäure eingeschlagenen Verfahren der Amidirung mit Zinn und Salzsäure viel reiner erhalten war, als sie Philipp und Hübner darstellen konnten nach einer andern Darstellungsweise. Ausserdem ist die Säure zu einer Vergleichung überhaupt noch zu wenig untersucht. Diese Säure ist sehr leicht aus der Zinnchlorür haltigen Lösung abzuscheiden, da sie in Wasser so unlöslich ist, dass sie beim Verdünnen dieser Lösung ausfällt. Noch leichter erhält man sie beim Eindampfen dieser Lösung bis zur Trockne und Aufnehmen der Masse mit kaltem Wasser; die Säure bleibt dann in langen farblosen Nadeln zurück. Da die so erhaltene Säure einen höheren Schmelzpunkt zeigte als früher angegeben ist, so wurde sie und einige noch nicht bekannte Salze sorgfältig analysirt.

0,3200 Gr. der Säure gaben
0,45339 Gr. CO_2 und
0,08294 Gr. $H_2 O$.
$C_7 H_3 Br (NH_2) O (OH)$.

	berechnet	gef.
C_7 = 84	— 38,89	— 38,64.
H_6 = 6	— 2,78	— 2,88.
Br = 80	— 37,0	—
N = 14	— 6,5	—
O_2 = 32	— 14,81	—
	100.	

Das Silbersalz $C_7 H_3 Br (NH_2) O . OAg)$ der Säure zeigte folgenden Silbergehalt:

0,6757 Gr. des Salzes gaben
0,3001 Gr. Ag Cl

		berechnet	gefunden.
$C_7 H_3 Br (NH_2) O_2$	= 215	— 66,57	—
Ag	= 108	— 33,43	— 33,41.
	100.		

Die β Bromamidobenzoësäure bildet lange gleichmässig dicke Nadeln, sie scheidet sich leicht etwas gelblich gefärbt aus Lösungen ab. Sie ist recht schwer löslich. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 202°—204°; wenn sie ganz vollständig rein und farblos ist, schmilzt sie ohne Zersetzung, aber eine sehr geringe Verunreinigung bewirkt beim Schmelzen eine starke Bräunung. Die Säure ist flüchtig und lässt sich zwischen Uhrgläsern durch Papier treiben und setzt sich dann in langen weissen Nadeln im kalten Uhrglase ab. Auch diese sublimirte Säure schmilzt bei 202° — 204°.

Zur Uebersicht will ich hier erwähnen, dass die Säure wie bekannt ist, 1) ein in Nadeln krystallisirtes Bariumsalz gibt; 2) ein in schönen Nadeln krystallisirendes Bleisalz; 3) ein ebenfalls in Nadeln krystallisirendes lösliches Silbersalz und 4) mit Eisen einen unlöslichen Niederschlag bildet.

β Amidobenzoësäure.

$C_7 H_4 (NH_2) O (OH)$.

Die β Bromamidobenzoësäure hält das Brom ungleich fester zurück als die α Bromamidobenzoësäure;

man kann sie daher nicht leicht in die Amidosäure überführen. Wendet man Zinn und Salzsäure zu ihrer Reduktion an, so tritt allerdings nach und nach Brom aus der Bromamidobenzoësäure aus, aber die Umwandlung geht so langsam vor sich, dass es mir zweckmässig erschien, die durch Zinn und Salzsäure dargestellte Bromamidobenzoësäure, nach der Entfernung des Zinnchlorürs mit Natriumamalgam und Wasser in die β Amidobenzoësäure überzuführen. Um die β Amidobenzoësäure rein zu erhalten, konnte ein sehr einfaches Verfahren eingeschlagen werden. Zunächst wurde die vom Natriumamalgam abgegossene Lösung mit Salzsäure gesättigt und dann auf dem Wasserbade vollständig eingedampft. Das so erhaltene trockne Gemisch von Chlornatrium und salzsaurer β Amidobenzoësäure wurde darauf mit kaltem, möglichst starken Alkohol behandelt. Die salzsaure β Amidobenzoësäure löst sich dann ziemlich leicht in Alkohol auf und kann abfiltrirt werden, während das Kochsalz zum allergrössten Theil zurück bleibt. Die alkoholische Lösung der β Amidobenzoësäure wird dann auf dem Wasserbade wieder eingedampft, um den Alkohol zu verjagen und mit Wasser aufgenommen. Setzt man zu dieser wässerigen Lösung nun essigsaures Blei oder noch besser essigsaures Kupfer, so fällt ein äusserst schwer lösliches Bleisalz oder Kupfersalz der β Amidobenzoësäure nieder, das man mit heissem Wasser auswaschen kann. Wird dies Blei oder Kupfersalz in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, der Schwefelwasserstoff durch Aufkochen vertrieben, das gebildete Schwefelblei oder Schwefelkupfer

abfiltrirt und die Lösung eingedampft, so krystallisirt beim Erkalten die Säure fast rein aus. Um sie vollständig zu reinigen, ist es gut sie in kaltem Wasser zu lösen und von einem schwer löslichen Rückstande, der aus β Bromamidobenzoësäure besteht, abzufiltriren und dies Verfahren noch einmal zu wiederholen. Diese Darstellungsweise der Amidobenzoësäure ist der bei der α Amidobenzoësäure beschriebenen sehr vorzuziehen, da sie viel schneller und leichter auszuführen ist.

Da mir keine sehr grosse Menge der β Amidobenzoësäure zur Verfügung stand, so stellte ich ihr Kupfersalz her durch Fällen ihrer wässerigen Lösung durch neutrales essigsaures Kupfer und benutzte dieses Salz zur Analyse. Eine Verbrennung gab folgende Zahlen:

0,2090 Gr. Subs.
0,0803 » HO.
0,3809 » CO_2

Die procentische Berechnung auf Kupfersalz:

C_7 H_4 (NH_2) O (O Cu) ergab:

				berechn.		gefunden.
C_7	=	84	—	50	—	49,7
H_6	=	6	—	3,5	—	4,1
N	=	14	—	8,3	—	
O_2	=	32	—	19,1	—	
Cu	=	32	—	19,1	—	
		168		100.		

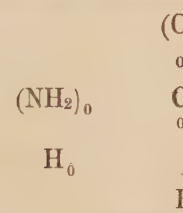
Zur Stickstoffbestimmung verwandte ich 0,1448 Gram. Subs. und erhielt bei 17° Temperatur und 754^{mm} Barom. 9,9 Cc. Stickstoff.

			berechnet		gefunden.
C_7	= 84	—	50	—	49,7
H_6	= 6	—	3,5	—	4,1
N	= 14	—	8,3	—	7,9
O_2	= 32	—	19,1	—	
Cu	= 32	—	19,1	—	
			100.		

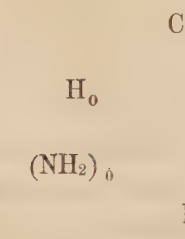
Die β Amidobenzoësäure scheidet sich aus wässeriger Lösung in langen farblosen Nadeln ab, nur wenn sie noch etwas mit Bromamidobenzoësäure verunreinigt ist, scheint sie auch Blättchen zu bilden. Sie ist sehr löslich in Wasser und verhält sich in Lösung wie die α Amidobenzoësäure. β Amidobenzoësäure von verschiedener Darstellung sowohl, als auch zwischen Uhrgläsern durch Papier verflüchtigte, zeigte den Schmelzpunkt 142° — 145°. Die ganz reine Säure blieb beim Schmelzen sowohl, wie bei der Verflüchtigung fast vollständig ungefärbt. Dieser Schmelzpunkt ist merkwürdigerweise genau derselbe, welcher für die α Amidobenzoësäure gefunden ist. Auch gegen Salzlösungen verhalten sich die beiden Amidosäuren vollständig gleich, da die β Amidobenzoësäure ebenfalls mit essigsaurem Kupfer einen grünen krystallinischen in Wasser unlöslichen Niederschlag gibt, der beim Glühen Kupferoxyd hinterlässt, und auch mit essigsaurem Blei eine weisse, unlösliche jedenfalls auch krystallinische Fällung erzeugt. Mit Silberlösung bildet sie einen feinen aus Nadeln bestehenden Niederschlag, der sich leicht dunkel färbt und beim Erhitzen augenblicklich schwärzt.

Dieses gleiche Verhalten der zwei Amidobenzoësäuren zwingt uns also vorläufig, nach den angeführten Versuchen, diese zwei Säuren nicht für zwei verschiedene zu halten. Wir sehen, dass aus der Benzoësäure nur eine Brombenzoësäure entsteht, diese aber zwei sehr auffällig verschiedene Bromnitrobenzoësäuren liefert, aus denen ebenfalls zwei stark unterschiedene Bromamidobenzoësäuren entstehen, aber diese liefern bei der Vertretung des Broms durch Wasserstoff nur eine Amidobenzoësäure.

Betrachtet man aber die nachfolgenden bildlichen Darstellungen der Bromamidobenzoësäuren:



α Bromamidobenzoësäure.



β Bromamidobenzoësäure,

welche am wahrscheinlichsten die verschiedene Natur der Verbindungen erklären: so ist es schwer ersichtlich, wie die daraus entstehenden Amidosäuren gleich sein können. Aus diesem Grunde mag die schein-

bare Gleichheit der Amidosäuren nur auf einer äusserst grossen Aehnlichkeit beruhen.

Eine zweite wichtige Frage, die uns ferner hier entgegentritt ist die, ob die hier aufgefundenen Amidosäuren mit den gewöhnlichen Amidobenzoësäuren zusammenfallen oder sich von diesen unterscheiden. Nach den vorliegenden Beobachtungen muss man entschieden eine Verschiedenheit voraussetzen, denn die erhaltenen Amidosäuren sind sehr löslich in kaltem Wasser, die gewöhnliche Amidobenzoësäure dagegen ist durchaus nicht sehr leicht löslich. Die α und β Amidobenzoësäuren schmelzen bei 142°—145°, die gewöhnliche Amidobenzoësäure schmilzt nach Beilstein und Wilbrand und Beilstein und Reichenbach bei 164°—165°, nach Hübner und Cunze, aus Diazoamidobenzoësäure erhalten, bei 170°. Diese Säure ist möglicher Weise sehr rein gewesen, da die Diazoverbindungen leicht zu reinigen sind. Aus der Jodbenzoësäure erhielten dieselben Beobachter durch Behandeln mit Ammoniak eine Amidobenzoësäure, die bei 167° also nur um 3° tiefer, als die vorher angeführte schmilzt. Es ist auch anzunehmen, wie aus einer einfachen Betrachtung folgt, dass die aus Jodbenzoësäure erhaltene, mit der aus Nitrobenzoësäure dargestellten gleich ist. Denn die Nitrogruppe, aus der die Diazogruppe entsteht, sowohl wie das Jod werden stets an die Stelle für Wasserstoff in die Benzoësäure eintreten, welche von dem COOH am entferntesten liegt. Der Schmelzpunkt der gewöhnlichen Amidobenzoësäure liegt also sehr beträchtlich, nämlich um 20° höher. Endlich soll die gewöhnliche Amido-

benzoësäure in Warzen krystallisiren, während ich die reinen Amidosäuren nur in Nadeln krystallisirend beobachtete. Ferner ist das Silbersalz der gewöhnlichen Amidobenzoësäure in heissem Wasser löslich, das der neuen Amidobenzoësäure zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

Trotz dieser grossen Verschiedenheit der besprochenen Amidobenzoësäuren wird doch noch eine ganz genaue Vergleichung nöthig sein, um die Frage über allen Zweifel zu erheben, da frühere Beobachter oft zu wenig auf ganz vollständige Reinigung der Verbindungen geachtet haben.

Ich schliesse hier einige Versuche an, die ich nicht weiter verfolgt habe, theils weil sie nicht zu dem gewünschten Ziele führten, theils weil andere Chemiker über dieselben schon berichtet haben, zu einer Zeit, als ich meine Versuche noch nicht ganz vollendet hatte. Da negative Versuche aber immerhin die Natur der Verbindungen kennzeichnen, so halte ich es für angemessen, sie hier mitzutheilen.

Versuche zur Darstellung von Diphenylalkohol. Zuerst wurde Chlorphenylsäure dargestellt und zwar durch längeres Einleiten von Chlor in gut gekühlten Phenylalkohol (Carbolsäure). Man erhält so sehr leicht einen bei $218^0 - 219^0$ siedenden Chlorphenylalkohol, der fast ganz rein ist, wie folgende Chlorbestimmung zeigt:

0,8735 Subs. ergab
0,2282 Chlor.

			berechnet		gef.
C_6	=	72	— 56%	—	
H_3	=	5	— 3,8	—	
Cl	=	35,5	— 27,6	—	26,7.
O	=	16	— 12,4	—	

Ich kann alle Beobachtungen, welche Dubois [1]) in seiner, also in neuester Zeit erschienenen Abhandlung über Chlorphenylalkohol angibt, bestätigen. Durch Hinzufügen von Kali zu der alkoholischen Lösung des gechlorten Alkohols, konnte die Kaliumverbindung als eine in farblosen Nadeln krystallisirende Masse gewonnen werden, und daraus durch Einwirkung von Jodaethyl, am leichtesten, wenn man in zugeschmolzenen Röhren auf 130° erhitzte, der Aether $C_6H_4Cl(O.C_2H_5)$ erhalten werden. Dieser bildet ein angenehm riechendes Oel, welches bei ungefähr 225° siedet und bei — 10° noch nicht fest ist. Wird der Aether mit Benzol verdünnt und mit Natrium behandelt, so scheidet sich Chlornatrium ab, und man erhält unter starker Verkohlung eine geringe Menge einer sehr hoch siedenden Flüssigkeit, die wahrscheinlich der Aether des Diphenylalkohols ist.

$$C_6\ H_4\ (O.C_2\ H_5)$$
$$C_6\ H_4\ (O.C_2\ H_5)$$

Lässt man auf ein Aeq. Brom- oder Chlorphenylaether 1 Aeq. Jodaethyl und 2 Aeq. Natrium einwirken, so erfolgt die Einwirkung unter diesen Umständen nur schwierig und scheint sich nicht gleichmässig auf die

1) Zeitschr. f. Chem. N. F. III. 205.

beiden gemischten Verbindungen zu erstrecken, daher keine glatte Umsetzung nach der Gleichung:

$$C_6 H_4 Cl (O . C_2 H_5) + C_2 H_5 J + 2 Na =$$
$$C_6 H_4 (C_2 H_5) (O . C_2 H_5) + 2 Na J.$$

beobachtet werden konnte.

Brombenzoëaether, Jodaethyl und Natrium.

Wird der bei 255° siedende Brombenzoëaether auf gewöhnliche Art aus Brombenzoësäure, Alkohol und Salzsäure dargestellt, mit einem Aeq. Jodaethyl gemischt und Natrium darauf einwirken gelassen: so findet Einwirkung statt, es tritt diese sehr heftig auf und scheint sich hauptsächlich nur auf das Jodaethyl zu erstrecken und den Säureaether in das entsprechende Natriumsalz zu verwandeln, da in der Masse nach der Umsetzung viel Brombenzoëaether und brombenzoësaures Natrium gefunden wurde.

Es konnte also unter diesen Umständen keine der von König [1]) dargestellten Aethyldrazylsäure isomere Aethylbenzoësäure dargestellt werden.

Es war nun möglich, dass der Bromnitrobenzoësäureaether leichter das Brom abgeben würde, deshalb wurde auch dieser für sich und mit Jodaethyl gemengt der Einwirkung von Natrium ausgesetzt. Es erfolgte aber in der Kälte gar keine Umsetzung, dagegen beim Erhitzen eine so heftige Verbrennung auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe, dass eine fast vollständige Verkohlung eintrat.

1) Zeitschr. für Chemie N. F. III. 167.

Bei der Bereitung der Bromnitrobenzoësäure beobachtete ich nebenbei noch zwei bis jetzt nicht bekannte Verbindungen dieser Säure, nämlich ihr Chlorid und ihr Amid.

Das Chlorid entsteht durch die Einwirkung von Phosphorchlorid auf die Säure und bildet eine dem Benzoësäurechlorid ähnliche Flüssigkeit, die nicht vollständig unzersetzt flüchtig ist. Mit starkem wässerigem Ammoniak bildet sie das in Nadeln krystallisirende Amid, welches in Aether und Alkohol leicht löslich ist.